

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-025967

(43)Date of publication of application : 29.01.1999

(51)Int.Cl.

H01M 4/52
H01M 4/32

(21)Application number : 09-179941

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 04.07.1997

(72)Inventor : BABA YOSHITAKA
TADOKORO MIKIAKI
YANO TAKAYUKI

(54) NICKEL ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR ALKALINE STORAGE BATTERY AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To increase the capacity of an alkaline storage battery by obtaining nickel hydroxide active material easy in manufacturing, large in bulk density, excellent in conductivity, and being higher order.

SOLUTION: A cobalt compound of average valence of two or less is stuck to positive electrode active material containing nickel hydroxide as a main component. The cobalt compound-stuck positive electrode active material particles by a sticking process are heat treated in the coexistence of alkaline aqueous solution and oxygen so that the cobalt compound is stuck onto the surface of the positive electrode active material particles as a higher order cobalt compound with turbulent crystallinity containing alkaline cation. The positive electrode active material particles are mixed with the alkaline aqueous solution so as to form slurry, and the slurry is electrochemically oxidized so that the nickel hydroxide is formed into the higher order nickel compound of large bulk density.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.02.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3296754

[Date of registration] 12.04.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-25967

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月29日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

H 0 1 M 4/52
4/32

H 0 1 M 4/52
4/32

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平9-179941

(22) 出願日 平成9年(1997) 7月4日

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 馬場 良貴

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72) 発明者 田所 幹朗

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72) 発明者 矢野 尊之

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

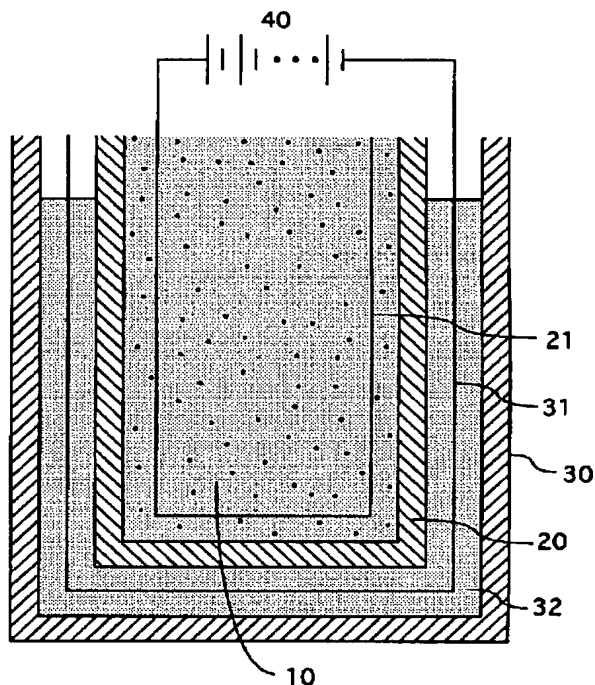
(74) 代理人 弁理士 長谷 照一 (外2名)

(54) 【発明の名称】 アルカリ蓄電池用ニッケル電極活物質およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 製造が容易で、かつ導電性が良好な嵩密度が大きくて高次化された水酸化ニッケル活物質を得てアルカリ蓄電池の容量を増大させる。

【解決手段】 水酸化ニッケルを主成分とする正極活物質粒子に平均価数が2価以下のコバルト化合物を付着させる付着工程と、この付着工程によりコバルト化合物が付着した正極活物質粒子をアルカリ水溶液および酸素の共存下で加熱処理してコバルト化合物を結晶性が乱れ、アルカリカチオンを含む高次コバルト化合物として正極活物質粒子の表面に付着させるアルカリ熱処理工程と、アルカリ熱処理工程を経た正極活物質粒子をアルカリ水溶液と混合してスラリーとする工程と、このスラリーを電気化学的に酸化して水酸化ニッケルを高密度が大きい高次ニッケル化合物とする充電工程とを備えるようにしている。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水酸化ニッケルを主成分とする正極活物質粒子の表面にコバルト化合物を付着させたアルカリ蓄電池用ニッケル電極活物質であって、前記コバルト化合物は結晶性が乱れ、アルカリカチオンを含む高次コバルト化合物であり、前記水酸化ニッケルは高密度が大きい高次ニッケル化合物であることを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル電極活物質。

【請求項 2】 前記高次ニッケル化合物の平均価数は 2.15～2.40であることを特徴とする請求項 1 に記載のアルカリ蓄電池用ニッケル電極活物質。

【請求項 3】 前記高次コバルト化合物は前記正極活物質全重量に対して 1～10 重量%としたことを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載のアルカリ蓄電池用ニッケル電極活物質。

【請求項 4】 水酸化ニッケルを主成分とする正極活物質粒子の表面にコバルト化合物を付着させてアルカリ蓄電池用ニッケル電極活物質とするアルカリ蓄電池用ニッケル電極活物質の製造方法であって、前記水酸化ニッケルを主成分とする正極活物質粒子に平均価数が 2 価以下のコバルト化合物を付着させる付着工程と、前記付着工程によりコバルト化合物が付着した前記正極活物質粒子をアルカリ水溶液および酸素の共存下で加熱処理して前記コバルト化合物を結晶性が乱れ、アルカリカチオンを含む高次コバルト化合物として前記正極活物質粒子の表面に付着させるアルカリ熱処理工程と、前記アルカリ熱処理工程を経た正極活物質粒子をアルカリ水溶液と混合してスラリーとする工程と、前記スラリーを電気化学的に酸化して前記水酸化ニッケルを高密度が大きい高次ニッケル化合物とする充電工程とを備えたことを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル電極活物質の製造方法。

【請求項 5】 前記充電工程における充電電気を調整することにより前記高次ニッケル化合物の平均価数を 2.15～2.40 に調整するようにしたことを特徴とする請求項 4 に記載のアルカリ蓄電池用ニッケル電極活物質の製造方法。

【請求項 6】 前記付着工程は前記水酸化ニッケルを主成分とする正極活物質粒子の表面にコバルト化合物を析出させる工程であることを特徴とする請求項 4 または請求項 5 に記載のアルカリ蓄電池用ニッケル電極活物質の製造方法。

【請求項 7】 前記付着工程は前記水酸化ニッケルを主成分とする正極活物質粒子と水酸化コバルトまたは酸化コバルトあるいは水酸化コバルトと酸化コバルトの両方とを混合する工程であることを特徴とする請求項 4 または請求項 5 に記載のアルカリ蓄電池用ニッケル電極活物質の製造方法。

【請求項 8】 前記高次コバルト化合物は前記正極活物質全重量に対して 1～10 重量%となるようにしたことを特徴とする請求項 4 から請求項 7 のいずれかに記載のアルカリ蓄電池用ニッケル電極活物質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は正極活物質として水酸化ニッケルを用いたニッケル・水素蓄電池、ニッケル・カドミウム蓄電池、ニッケル・亜鉛蓄電池などのアルカリ蓄電池のニッケル正極活物質およびその製造方法に係り、特に、この正極活物質にコバルト化合物を導電剤として用いたアルカリ蓄電池用ニッケル活物質およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、携帯用電気・通信機器の急速な普及により従来に増して高性能な蓄電池が要請されている。このような背景にあって、水酸化ニッケルを正極活物質とするアルカリ蓄電池においても、蓄電池の一層の高性能化のため、ニッケル電極活物質の改良が種々提案されている。例えば、特開昭 59-16269 号公報においては、水酸化ニッケルを酸化剤で高次化する方法が提案されている。水酸化ニッケルを高次化すると、高密度な水酸化ニッケル粉末となすことができ、この高密度な水酸化ニッケル粉末を活物質とした場合、電極基板への充填密度を増大させることが可能となるため、ニッケル電極のエネルギー密度を向上させることができるようになる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開昭 59-16269 号公報において提案された方法によれば、理論的には高容量化に効果があると考えられるが、実際には、高密度が大きく（高が小さい）て電気化学的に望ましい結晶状態、即ち、 β 型オキシ水酸化ニッケル ($\beta\text{-NiOOH}$: $19.8\text{ cm}^3/\text{mol}$) になりにくく、高密度が小さく（高が大きい）てニッケル電極用活物質として望ましくない γ 型オキシ水酸化ニッケル ($\gamma\text{-NiOOH}$: $30.6\text{ cm}^3/\text{mol}$) が生成したり、水酸化ニッケル粒子の表面のみが酸化を受けたり、酸化の度合いを調整することが困難であるという問題を生じた。また、酸化剤がニッケル活物質中に残存し、蓄電池内で悪影響を及ぼすという恐れもあった。

【0004】このようなことから、水酸化ニッケルを高次化させる方法としては、アルカリ水溶液の存在下で電気化学的に酸化させる方法が提案された。この方法においては、水酸化ニッケルとコバルト化合物等の導電補助剤を発泡ニッケル等の導電性基体に充填させた後、このようにして形成された極板を電解液中に浸漬して、充電させることにより、水酸化ニッケルを高次化させるものであり、酸化剤が存在しないので高容量化に望ましい方法である。

【0005】しかしながら、導電性基体に水酸化ニッケルとコバルト化合物等の導電補助剤を充填した極板を酸化・還元した後、アルカリを離脱させる洗浄工程において活物質が脱落する恐れを生じ、これらの全工程が煩雑で極板の製造工程が複雑になるという問題を生じた。また、この酸化・還元を行う充放電工程において発泡ニッケル等の導電性基体の強度が低下するという問題を生じるとともに、酸化状態にもバラツキが生じるという問題も生じた。

【0006】ここで、水酸化ニッケルを粉末の状態で直接電気化学的に高次化すれば高容量のアルカリ蓄電池を得ることが可能となるが、水酸化ニッケル自体は導電性に乏しいため、通常の電気化学的な酸化方法では水酸化ニッケルを酸化できない。このため、本出願人は、水酸化ニッケルの導電性を向上させるために、水酸化ニッケルの表面に高次コバルト化合物を形成する方法を特開平 8-148145 号公報および特開平 8-148146 号公報において提案した。

【0007】これらの特開平 8-148145 号公報および特開平 8-148146 号公報において提案した方法においては、水酸化ニッケル粒子の表面に水酸化コバルトを析出させ、このものにアルカリ水溶液を滴下させて加熱空気中で加熱処理することにより、水酸化ニッケルの表面の水酸化コバルトを高次化するものである。このように、水酸化ニッケルの表面に形成された高次コバルト化合物はきわめて導電性が高く、かつ水酸化ニッケル粒子との境界で分子レベルで混ざり合い、接触が密な状態となるため、電気化学反応における電子の授受が円滑に進むため、高性能の電極となすことができるものである。

【0008】しかしながら、上記した特開平 8-148145 号公報および特開平 8-148146 号公報において提案された方法においても、水酸化ニッケルは高次化されないため、その嵩密度が小さく、所定の容積の導電性基体に充填できる活物質質量が高密度が大きい活物質を充填する場合に比較して相対的に少なくなり、この活物質を用いたアルカリ蓄電池の容量が増大しないという問題を生じた。また、水酸化ニッケルが高次化されないと負極板に所定量の放電リザーブを形成する必要があるため、負極活物質の利用効率も低下するという問題も生じた。

【0009】そこで、本発明は上記問題点を鑑みてなされたものであり、製造が容易で、かつ導電性が良好な嵩密度が大きくて高次化された水酸化ニッケル活物質を得るとともに、この活物質を用いたアルカリ蓄電池の容量を増大させ、かつ、その活物質利用率を向上させることにある。

【0010】

【課題を解決するための手段およびその作用・効果】本発明は、水酸化ニッケルを主成分とする正極活物質粒子

の表面にコバルト化合物を付着させたアルカリ蓄電池用ニッケル電極活物質であって、上記課題を解決するために、請求項 1 に記載の発明においては、コバルト化合物は結晶性が乱れ、アルカリカチオンを含む高次コバルト化合物であり、水酸化ニッケルは嵩密度が大きい高次ニッケル化合物としている。

【0011】このように、水酸化ニッケル活物質を高密度が大きくかつ高次、即ち平均価数が 2 価より大きいニッケル化合物を用いると、活物質の充填密度が大きくなり、高容量のアルカリ蓄電池が得られるようになる。また、高次ニッケル化合物を正極活物質とすると、負極に放電リザーブを形成する必要がなくなるため、負極の活物質利用率を向上させることが可能となる。さらに、高次の水酸化ニッケルの表面に結晶性が乱れ、アルカリカチオンを含む高次コバルト化合物を形成すると、高次コバルト化合物は電子伝導性が優れているため、正極の活物質利用率および過放電後の電池容量が向上する。

【0012】請求項 2 に記載の発明においては、上述のニッケル化合物の平均価数は 2.15～2.40 と規定している。ニッケル化合物の平均価数を大きくすればする程、即ち、高次にすればする程、ニッケル化合物の嵩密度が大きくなるので、活物質の充填密度が大きくなり、高容量のアルカリ蓄電池が得られるようになるとともに、負極に放電リザーブを形成する必要がなくなるため、負極の活物質利用率を向上させることが可能となる。そして、その平均価数が 2.40 より大きくなると、その放電は負極の容量により規制されるようになるため、負極が貴な電位にシフトして酸素ガスが発生し、電池特性を低下させる事態となる。また、その平均価数が 2.15 より小さくなると嵩密度はそれほど大きくなり、このため、ニッケル化合物の平均価数は 2.15～2.40 と規定することが好ましい。

【0013】請求項 3 に記載の発明においては、上述のコバルト化合物は正極活物質全体に対して 1～10 重量%と規定している。ニッケル化合物の表面に形成するコバルト化合物の量が少ないと活物質中に形成される導電ネットワークが十分ではなく、また、その量が多くなると電池反応に寄与するニッケル化合物の量が相対的に少なくなるため、コバルト化合物は正極活物質全体に対して 1～10 重量%とするのが好ましい。

【0014】また、本発明は水酸化ニッケルを主成分とする正極活物質粒子の表面にコバルト化合物を付着させてアルカリ蓄電池用ニッケル電極活物質とするアルカリ蓄電池用ニッケル電極活物質の製造方法であって、上述の課題を解決するために、請求項 4 に記載の発明においては、水酸化ニッケルを主成分とする正極活物質粒子に平均価数が 2 価以下のコバルト化合物を付着させる付着工程と、この付着工程によりコバルト化合物が付着した正極活物質粒子をアルカリ水溶液および酸素の共存下で加熱処理してコバルト化合物を結晶性が乱れ、アルカリ

カチオンを含む高次コバルト化合物として正極活物質粒子の表面に付着させるアルカリ熱処理工程と、アルカリ熱処理工程を経た正極活物質粒子をアルカリ水溶液と混合してスラリーとする工程と、このスラリーを電気化学的に酸化して水酸化ニッケルを高密度が大きい高次ニッケル化合物とする充電工程とを備えるようにしている。

【0015】付着工程によりコバルト化合物が付着した正極活物質粒子を加熱処理工程においてアルカリ水溶液および酸素の共存下で加熱処理すると、コバルト化合物は結晶性が乱れ、アルカリ水溶液中のアルカリカチオンを含む高次コバルト化合物となつて、正極活物質粒子の表面に形成される。ついで、このようにその表面に高次コバルト化合物が形成された正極活物質粒子を含むスラリーを充電工程により電気化学的に酸化すると、水酸化ニッケルは高密度が大きい高次ニッケル化合物となる。

【0016】請求項5に記載の発明においては、上述の充電工程における充電電気を調整することにより高次ニッケル化合物の平均価数を2.15～2.40に調整するようにしている。このように充電電気を調整するだけで、酸化剤等を用いることなく、高次ニッケル化合物の高次化の程度を簡単にかつ正確に調整できるようになる。そして、その平均価数を2.15～2.40に調整することにより、アルカリ蓄電池用ニッケル電極活物質として最適な活物質が得られるようになる。

【0017】請求項6に記載の発明においては、上述の付着工程は水酸化ニッケルを主成分とする正極活物質粒子の表面にコバルト化合物を析出させる工程としたことにある。このように正極活物質粒子の表面にコバルト化合物を析出させるようにすると、次のアルカリ熱処理工程において、正極活物質粒子の表面に高次コバルト化合物を容易に形成することができるようになる。

【0018】請求項7に記載の発明においては、上述の付着工程は水酸化ニッケルを主成分とする正極活物質粒子と水酸化コバルトまたは酸化コバルトあるいは水酸化コバルトと酸化コバルトの両方とを混合する工程としたことにある。このように混合しても、コバルトはアルカリ水溶液に溶けるため、次のアルカリ熱処理工程において正極活物質粒子の表面に付着するとともに、付着したコバルト化合物は高次コバルト化合物となる。

【0019】請求項8に記載の発明においては、上述の高次コバルト化合物は前記正極活物質全重量に対して1～10重量%となるように規定している。ニッケル化合物の表面に形成するコバルト化合物の量が少ないと活物質中に形成される導電ネットワークが十分ではなく、また、その量が多くなると電池反応に寄与するニッケル化合物の量が相対的に少なくなるため、コバルト化合物は正極活物質全体に対して1～10重量%とするのが好ましい。

【0020】

【発明の実施の形態】

a. 水酸化ニッケル活物質の作製

(1) 実施例1

重量比でニッケル100に対して亜鉛3重量%、コバルト1重量%となるような硫酸ニッケル、硫酸亜鉛、硫酸コバルトの混合水溶液を攪拌しながら、水酸化ナトリウム水溶液およびアンモニア水溶液を徐々に添加し、反応溶液中のpHが13～14になるように維持させて粒状の水酸化ニッケルを析出させる。

【0021】次に、粒状の水酸化ニッケルが析出した溶液に、比重1.30の硫酸コバルト水溶液と25重量%の水酸化ナトリウムを所定量添加し、この反応溶液中のpHが9～10になるように維持させて、水酸化ニッケル析出物を結晶核として、この核の周囲に水酸化コバルト（その平均価数は2価以下のコバルト化合物である）を析出させる。これらの粒状物を採取し、水洗、乾燥して、粒状でその表面に水酸化コバルトを形成したニッケル-亜鉛-コバルト系水酸化ニッケル活物質を作成する。なお、このようにして、水酸化ニッケル活物質の表面に水酸化コバルトを形成させると、水酸化ニッケル活物質全体に対して7重量%の水酸化コバルトが生成される。

【0022】このようにして、その表面に水酸化コバルトを形成したニッケル-亜鉛-コバルト系ニッケル活物質を作成すると、水酸化コバルトが粒状水酸化ニッケルの表面を取り巻くように析出する。一方、硫酸コバルト水溶液と水酸化ナトリウムからなるアルカリ水溶液を添加する前の粒状の水酸化ニッケルの内部には少量の溶解ニッケル化合物が浸透しているが、この溶解ニッケル化合物はアルカリ水溶液の添加により粒子表面に析出する水酸化コバルトと連続一体的に粒子内部で析出する。このため、粒状の水酸化ニッケルの表面に厚く、内部に薄い状態に水酸化コバルトが偏在形成されることとなる。

【0023】このようにして得られたその表面に水酸化コバルトが形成された粒状のニッケル活物質を酸素雰囲気下の熱気流下でアルカリ水溶液（35重量%の水酸化ナトリウム）を噴霧する。この場合、その表面に水酸化コバルトが形成された粒状のニッケル活物質の温度が60℃となるように加熱度合いを調整し、コバルト量に対して5倍のアルカリ水溶液（35重量%の水酸化ナトリウム）を噴霧した後、活物質の温度が90℃に到達するまで昇温する。

【0024】このようなアルカリ熱処理工程により、粒状の水酸化ニッケルの表面に形成された水酸化コバルトの結晶構造が破壊されて結晶構造に乱れを生じると共に、水酸化ニッケルの酸化が強力に促進されて、その平均価数が2価より大きい高次のコバルト化合物となる。このため、導電性のよい高次のコバルト化合物をその表面に偏在形成させた粒状の水酸化ニッケルが形成されることとなる。

【0025】このようにして作製した導電性のよい高次

のコバルト化合物をその表面に偏在形成させた粒状の水酸化ニッケルの粉体100重量部を150重量部のアルカリ水溶液(6N水酸化カリウム)と混練してスラリー10を作製する。このスラリー10を、図1に示すように、素焼きの陶器等からなる多孔性容器20に充填するとともに、この多孔性容器20内にニッケル電極21を挿入する。ついで、電槽30内にニッケル電極31を配置するとともにアルカリ水溶液(6N水酸化カリウム)32を注入した後、このアルカリ水溶液32中に多孔性容器20を配置する。

【0026】ついで、ニッケル電極21を直流電源40の(+)側に接続し、ニッケル電極31を直流電源40の(-)側に接続して、これらの電極21、31間に電圧を印加し、両電極21、31間に水酸化ニッケルの粉体100g(約23000mA h相当:即ち、コバルト化合物等を含む水酸化ニッケル活物質を完全に充電するためには、水酸化ニッケル活物質1g当たり約230mA hの充電量が必要となる)に対して600mAの電流を流して所定の時間充電する。

【0027】これにより、正極側の水酸化ニッケルは酸化されて高次(2、3価)のニッケル化合物となる。一方、負極側ではアルカリ水溶液32の分解により水素が発生する。このようにして得られた粉体を純水で洗浄した後、乾燥して本実施例1の正極活物質とする。なお、充電電流を600mAの一定として流した場合の充電時間と正極側で生成される高次のニッケル化合物の平均価数の関係は次の表1に示すような結果となった。

【0028】

【表1】

充電時間	ニッケルの平均価数
10	2.25
12	2.30
15	2.38
20	2.47

【0029】なお、上記表1の平均価数は、残留2価ニッケルを鉄イオンと置換した後、酸化還元滴定により求めた。つまり、活物質を酢酸に溶解した後、鉄と置換(具体的には、3価のニッケルを2価の鉄と置換する)させた後、過マンガン酸カリウムで酸化還元滴定をすることにより算出したものである。なお、充電時間を一定にして充電電流を変化させても同様な結果となる。要するに、充電電流が多くなれば得られる高次のニッケル化合物の平均価数は大きくなる。

【0030】(2) 実施例2

重量比でニッケル100に対して亜鉛3重量%、コバルト1重量%となるような硫酸ニッケル、硫酸亜鉛、硫酸コバルトの混合水溶液を攪拌しながら、水酸化ナトリウ

ム水溶液およびアンモニア水溶液を徐々に添加し、反応溶液中のpHが13~14になるように維持させて粒状の水酸化ニッケルを析出させる。

【0031】この後、得られた反応溶液を濾過した後、水洗し、乾燥を行って、ニッケル-亜鉛-コバルト系水酸化ニッケルの粒状物を得る。このようにして得られた水酸化ニッケルの粒状物に、粒状物に対して7重量%の水酸化コバルトまたは酸化コバルトあるいはこれらの両方(これらの平均価数は2価以下のコバルト化合物となる)を混合して攪拌し、水酸化ニッケルの粒状物に水酸化コバルトまたは酸化コバルトあるいはこれらの両方を付着させる。

【0032】このように水酸化コバルトまたは酸化コバルトあるいはこれらの両方が付着した水酸化コバルトを酸素雰囲気下の熱気流中でアルカリ水溶液(35重量%の水酸化ナトリウム)を噴霧する。この場合、水酸化ニッケルの温度が60℃となるように加熱度合いを調整し、コバルト量に対して5倍のアルカリ水溶液(35重量%の水酸化ナトリウム)を噴霧した後、水酸化ニッケルの温度が90℃に到達するまで昇温する。

【0033】このようなアルカリ熱処理工程により、コバルトはアルカリ水溶液に溶解するため、粒状の水酸化ニッケルの表面に水酸化コバルト層が形成され、この水酸化コバルトの結晶構造が熱により破壊されて結晶構造に乱れを生じると共に、水酸化コバルトの酸化が強力に促進されて、その平均価数が2価より大きい高次のコバルト化合物となる。このため、導電性のよい高次のコバルト化合物をその表面に偏在形成させた粒状の水酸化ニッケルが形成されることとなる。なお、このようにして、水酸化ニッケル活物質の表面に高次コバルト化合物を形成させると、水酸化ニッケル活物質全体に対して7重量%のコバルト化合物が生成される。

【0034】ついで、上述の実施例1と同様にして、水酸化ニッケルの粉体100重量部を150重量部のアルカリ水溶液(6N水酸化カリウム)と混練してスラリー10を作製し、このスラリー10を、素焼きの陶器等からなる多孔性容器20に充填するとともに、この多孔性容器20内にニッケル電極21を挿入する。ついで、電槽30内にニッケル電極31を配置するとともにアルカリ水溶液(6N水酸化カリウム)32を注入した後、このアルカリ水溶液32中に多孔性容器20を配置する。

【0035】ついで、ニッケル電極21を直流電源40の(+)側に接続し、ニッケル電極31を直流電源40の(-)側に接続して、これらの電極21、31間に電圧を印加し、両電極21、31間に水酸化ニッケルの粉体100gに対して600mAの電流を流して所定の時間充電する。これにより、正極側の水酸化ニッケルは酸化されて高次(2、3価)のニッケル化合物となる。一方、負極側ではアルカリ水溶液32の分解により水素が発生する。このようにして得られた粉体を純水で洗浄し

た後、乾燥して本実施例 2 の正極活物質とする。なお、充電時間と正極側で生成される高次のニッケル化合物の平均価数の関係は上述した表 1 と同様である。

【0036】(3) 比較例 1

重量比でニッケル 100 に対して亜鉛 3 重量%、コバルト 1 重量%となるような硫酸ニッケル、硫酸亜鉛、硫酸コバルトの混合水溶液を攪拌しながら、水酸化ナトリウム水溶液およびアンモニア水溶液を徐々に添加し、反応溶液中の pH が 13~14 になるように維持させて粒状の水酸化ニッケルを析出させる。

【0037】この後、得られた反応溶液を濾過した後、水洗し、乾燥を行って、ニッケル-亜鉛-コバルト系水酸化ニッケルの粒状物を得る。このようにして得られた水酸化ニッケルの粒状物に、この粒状物に対して 7 重量%の酸化コバルト（この平均価数は 2 価以下のコバルト化合物となる）を混合して攪拌し、水酸化ニッケルの粒状物に酸化コバルトを添加した比較例 1 の活物質とする。

【0038】(4) 比較例 2

重量比でニッケル 100 に対して亜鉛 3 重量%、コバルト 1 重量%となるような硫酸ニッケル、硫酸亜鉛、硫酸コバルトの混合水溶液を攪拌しながら、水酸化ナトリウム水溶液およびアンモニア水溶液を徐々に添加し、反応溶液中の pH が 13~14 になるように維持させて粒状の水酸化ニッケルを析出させる。

【0039】次に、粒状の水酸化ニッケルが析出した溶液に、比重 1.30 の硫酸コバルト水溶液と 25 重量%の水酸化ナトリウムを添加し、この反応溶液中の pH が 9~10 になるように維持させて、水酸化ニッケル析出物を結晶核として、この核の周囲に水酸化コバルト（その平均価数は 2 価以下のコバルト化合物である）を析出させる。これらの粒状物を採取し、水洗、乾燥して、粒状でその表面に水酸化コバルト（水酸化ニッケル活物質に対して 7 重量%）を形成したニッケル-亜鉛-コバルト系水酸化ニッケル活物質を作成する。

【0040】このようにして得られたその表面に水酸化コバルトが形成された粒状のニッケル活物質を酸素雰囲気下の熱気流下でアルカリ水溶液（35 重量%の水酸化ナトリウム）を噴霧する。この場合、その表面に水酸化コバルトが形成された粒状のニッケル活物質の温度が 60℃となるように加熱度合いを調整し、コバルト量に対して 5 倍のアルカリ水溶液（35 重量%の水酸化ナトリウム）を噴霧した後、活物質の温度が 90℃に到達するまで昇温する。このようにして得られた導電性のよい高次のコバルト化合物をその表面に偏在形成させた粒状の水酸化ニッケルを比較例 2 の活物質とする。

【0041】(5) 比較例 3

比較例 2 にて得られた、その表面に導電性のよい高次コバルト化合物を偏在形成させた粒状の水酸化ニッケル活物質 100 g に 3 規定の次亜塩素酸ナトリウム 500 m

1 を強アルカリ下で約 3 時間放置（なお、ニッケルの価数が約 2.3 価となるように放置時間を調整する）し、水酸化ニッケルを酸化させて高次（約 2.3 価）のニッケル化合物とする。この後、純水により十分に洗浄して比較例 3 の活物質とする。

【0042】(6) 比較例 4

重量比でニッケル 100 に対して亜鉛 3 重量%、コバルト 1 重量%となるような硫酸ニッケル、硫酸亜鉛、硫酸コバルトの混合水溶液を攪拌しながら、水酸化ナトリウム水溶液およびアンモニア水溶液を徐々に添加し、反応溶液中の pH が 13~14 になるように維持させて粒状の水酸化ニッケルを析出させる。

【0043】この後、得られた反応溶液を濾過した後、水洗し、乾燥を行って、ニッケル-亜鉛-コバルト系水酸化ニッケルの粒状物を得る。このようにして得られた水酸化ニッケルの粒状物 100 g に 3 規定の次亜塩素酸ナトリウム 500 ml を強アルカリ下で約 3 時間放置（なお、ニッケルの価数が約 2.3 価となるように放置時間を調整する）し、水酸化ニッケルを酸化させて高次（約 2.3 価）のニッケル化合物とする。この後、純水により十分に洗浄して得られた水酸化ニッケルの粒状物に、この粒状物に対して 7 重量%の酸化コバルト（この平均価数は 2 価以下のコバルト化合物となる）を混合し、水酸化ニッケルの粒状物に酸化コバルトを添加した比較例 4 の活物質とする。

【0044】b. 活物質密度の測定

上述のように作製した実施例 1、2 および比較例 1~4 の各水酸化ニッケル活物質の密度を測定すると次の表 2 に示すような結果となった。なお、この活物質密度の測定は次のようにして行った。上記各活物質をそれぞれ 10 g づつ精秤し、100 cc のメスシリンダを用いてタッピングをそれぞれ 200 回行い、1 cc 当たりの質量を求める。なお、次の表 2 の活物質密度は比較例 3 の活物質密度を 100 として求めた値を示している。

【0045】

【表 2】

活物質	ニッケル価数	活物質密度
実施例 1	2.3	109
実施例 2	2.3	109
比較例 1	2.0	103
比較例 2	2.0	105
比較例 3	2.3	100
比較例 4	2.3	98

【0046】上記表 2 から明らかなように、実施例 1、2 の活物質密度は各比較例の活物質密度より高くなった。この理由は次のように考えられる。即ち、一般的

に、3価の水酸化ニッケル（オキシ水酸化ニッケル）は2価の水酸化ニッケルに比較して密度が高く、2価より価数が大きくなるにしたがって密度が高くなる傾向がある。また、2価のコバルト化合物（水酸化コバルトあるいは酸化コバルト）は比較的高い値のため、このようなコバルト化合物を水酸化ニッケル活物質とともに用いる（比較例1、4）と活物質密度が小さくなる。

【0047】したがって、コバルト化合物を添加していない実施例1、2の水酸化ニッケル活物質の活物質密度は大きくなるものと考えられる。なお、比較例3、4の水酸化ニッケル活物質は比較例1、2の水酸化ニッケル活物質より活物質密度が小さいことから考えて、高密度が低い γ 型オキシ水酸化ニッケルが多く生成されているものと考えられる。

【0048】c. ニッケル電極の作製

上述のように作製した実施例1、2および比較例1～4の各水酸化ニッケル活物質100重量部と、0.2重量%のヒドロキシプロピルセルロース水溶液50重量部とを混練して活物質スラリーを作製する。このようにして作製した活物質スラリーを多孔度95%で、厚み1.6mmの発泡ニッケルからなる基板に充填し、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）水溶液に浸漬した後、乾燥を行う。乾燥後、厚み0.60mmとなるように圧延を行い非焼結式ニッケル正極を作製した。

【0049】d. 単極試験

（1）活物質利用率

上述のように作製した非焼結式ニッケル正極を水酸化ニッケル活物質が1gとなるような所定形状に切断して電極板とし、この電極板の対極としてニッケル板を用い、これらの電極板とニッケル板とを開放型の電槽に収容

*し、この電槽内に25重量%の水酸化カリウム電解液を注入して、開放型の簡易セルを作製する。このように作製した簡易セルに0.1Cの充電電流で24時間充電を行い、その後、1/3Cの放電電流で終止電圧がニッケルに対して-0.8Vになるまで放電させる充放電試験を行った。試験後、電極板の活物質を脱落させて活物質量を求め、この活物質量1g当たりの放電容量を求めて、理論放電容量に対する放電容量の比率から活物質利用率（利用率）を下記の数1に基づいて算出すると下記の表3に示すような結果となった。

【0050】

【数1】

利用率 = (放電容量 / 理論放電容量) × 100 (%)

なお、理論放電容量は水酸化ニッケル1g当たり289mAhとして算出し、この理論放電容量にはコバルト化合物等は含まない水酸化ニッケルのみにより換算した。

【0051】（2）極板膨潤性

上記簡易セルを用いて、室温0℃で、0.05Cの放電電流で48時間の連続放電試験を行う。連続放電試験後の活物質をX線回析試験を行い、放電により生成した γ 型水酸化ニッケルと β 型水酸化ニッケルの生成量比（ γ 型水酸化ニッケルの生成量 / β 型水酸化ニッケルの生成量）を測定し、この生成量比を極板の膨潤性の指標とした。この膨潤性は下記の表3に示すような結果となった。そして、この膨潤性の定義からすると、この数値が小さいものほどニッケル電極として好ましいこととなる。なお、この膨潤性において比較例3の活物質を用いた電極の膨潤性を100として求めた。

【0052】

【表3】

活物質	ニッケル価数	活物質密度	利用率	膨潤性	単位体積容量
実施例1	2.3	1.09	101	81	110
実施例2	2.3	1.09	101	82	110
比較例1	2.0	1.03	95	79	98
比較例2	2.0	1.05	99	80	104
比較例3	2.3	1.00	101	100	101
比較例4	2.3	0.98	101	98	99

【0053】なお、上記表3において、単位体積容量は活物質密度と利用率との積（例えば、実施例1においては、 $1.09 \times 1.01 = 1.10$ ）により求めた。

【0054】上記表3より明らかなように、活物質利用率においては、比較例1の活物質を用いた電極板の活物質利用率は小さく、他の活物質を用いた電極板の活物質利用率はほぼ同様の活物質利用率を示した。また、活物質利用率と活物質密度との積で表わせる単位体積容量は実施例1および実施例2の活物質を用いた電極板は大き

く、各比較例の活物質を用いた電極板は小さかった。

【0055】即ち、水酸化ニッケル粒子の表面に高次化したコバルト化合物を有さない比較例1の活物質を用いた電極板は活物質利用率および単位体積容量が最も低くなり、ついで、水酸化ニッケル粒子の表面に高次化したコバルト化合物を有していても、水酸化ニッケルを高次化しなかった比較例2の活物質を用いた電極板および水酸化ニッケルを電気化学的に高次化しなかった比較例3、4の活物質を用いた電極板は活物質密度が低いため

単位体積容量が低くなった。

【0056】また、極板の膨潤性においては、水酸化ニッケルを電気化学的に高次化しなく、酸化剤により化学的に酸化した比較例3、4の活物質を用いた電極板の膨潤率は他のものと比較して劣っている。このことから、比較例3、4の活物質は酸化剤により化学的に酸化すると、 γ 型オキシ水酸化ニッケルが多量に生成されているものと考えられる。

【0057】e. 負極の作製

ミッシュメタル(Mm：希土類元素の混合物)、ニッケル、コバルト、アルミニウム、およびマンガンを用いて、3.6:0.6:0.2:0.6の比率で混合し、この混合物をアルゴンガス雰囲気の高周波誘導炉で誘導加熱して合金溶湯となす。この合金溶湯を公知の方法で冷却し、組成式Mm1.0Ni3.6Co0.6Al0.2Mn0.6で表される水素吸蔵合金のインゴットを作製する。この水素吸蔵合金インゴットを機械的に粉碎し、平均粒子径が約100 μ mの水素吸蔵合金粉末となし、この水素吸蔵合金粉末にポリエチレンオキサ이드等の結着剤と、適量の水を加えて混合して水素吸蔵合金ペーストを作製する。このペーストをパンチングメタルに塗布し、乾燥した後、厚み0.4mmに圧延して水素吸蔵合金負極を作製する。

【0058】f. 電池の作製

上述のように作製した非焼結式ニッケル正極(水酸化ニッケル活物質が約5gとなるように所定寸法に切断したもの)と水素吸蔵合金負極とをポリプロピレン製不織布のセパレータを介して巻回して、渦巻状の電極群を作製した後、この電極群を外装缶に挿入する。その後、外装缶内に電解液として水酸化カリウム水溶液を注入し、更に外装缶を封口して、公称容量1AHのAAサイズのニッケル-水素蓄電池を組み立てる。

【0059】g. 過放電特性試験(容量回復率)

上述のようにして作製したニッケル-水素蓄電池を用いて、以下の(1)～(7)手順で過放電試験を行った。

【0060】(1)1200mAhで充電し、電池電圧が極大となった後、電池電圧が10mV低下した時点で充電を停止し、1時間休止する。

(2)1時間休止後、1200mAの放電電流で電池電圧が1Vになるまで放電させる。このときの放電時間から放電容量Xを求める。

(3)ついて、放電後、さらに60mAの放電電流で16時間強制放電させる。

(4)再度、1200mAhで充電し、電池電圧が極大となった後、電池電圧が10mV低下した時点で充電を停止し、1時間休止する。

(5)1時間休止後、1200mAの放電電流で電池電圧が1Vになるまで放電させる。

(6)ついて、放電後、さらに60mAの放電電流で16時間強制放電させる。

【0061】(7)上記(4)～(6)の充放電サイクルを9サイクル繰り返した後、さらに、上記(4)、(5)の充放電サイクルを5サイクル繰り返し、最後の(5)のときの放電時間から過放電後の放電容量Yを求める。

【0062】このようにして求めた放電容量X、Yから、過放電後の容量回復率Zを $Z = (Y/X) \times 100$ (%)として算出する。この結果は下記の表4に示すようになった。なお、表4において、比較例3の活物質を用いて作製したニッケル-水素蓄電池の容量回復率を100として求めた。

【0063】

【表4】

活物質	ニッケル価数	容量回復率
実施例1	2.3	119
実施例2	2.3	119
比較例1	2.0	100
比較例2	2.0	120
比較例3	2.3	100
比較例4	2.3	98

【0064】上記表4より明らかなように、実施例1、2および比較例2の活物質を用いて作製したニッケル-水素蓄電池の容量回復率が大きかった。このことから、高次のコバルト化合物がその表面に形成された水酸化ニッケル活物質(実施例1、2および比較例2の活物質)を用いると、容量回復率は大きくなるが、高次のコバルト化合物がその表面に形成させても水酸化ニッケルを酸化剤により高次化(比較例3の活物質)すると、逆に容量回復率は小さくなることが分かる。この理由は、水酸化ニッケル酸化剤により化学的に酸化して高次化すると、 γ 型オキシ水酸化ニッケルが多量に生成されるからと考えることができる。

【0065】h. サイクル特性

ついで、実施例1により作製した水酸化ニッケル活物質を用いたニッケル-水素蓄電池のニッケル価数とサイクル特性との関係について検討する。上述のa.(1)の項で述べた充電工程において、その充電時間を調整して得られたニッケルの平均価数2.30の活物質(充電時間12時間)を活物質Aとし、ニッケルの平均価数2.40の活物質(充電時間16時間)を活物質Bとし、ニッケルの平均価数2.45の活物質(充電時間19時間)を活物質Cとする。このようにして得られた各活物質A、B、Cを用いて上記cの項で作製するのと同様の方法によりニッケル電極をそれぞれ作製する。これらの各ニッケル電極と上記eの項で作製された水素吸蔵合金負極(なお、この負極はニッケル電極の倍の放電容量

を有するものとする)をそれぞれ用い、上記fの項で作製するのと同様の方法でニッケル-水素蓄電池をそれぞれ作製する。

【0066】このようにして作製された各ニッケル-水素蓄電池を、以下の(1)～(4)手順で放電試験を行った。

(1) 1200mAhで充電し、電池電圧が極大となった後、電池電圧が10mV低下した時点で充電を停止する。

(2) 充電を1時間休止する。

(3) 1時間休止後、1200mAの放電電流で電池電圧が1Vになるまで放電させる。

(4) 放電を1時間休止する。

(5) 上記(1)～(4)充放電工程を1サイクルとし、100サイクル繰り返す。

【0067】そして、1サイクル目の放電電気量 α を測定するとともに、100サイクル目の放電電気量 β を測定し、その放電電気量比(β/α)を求めてサイクル特性を調べると下記の表5に示すような結果となった。なお、表5において、活物質Aを用いたニッケル-水素蓄電池の放電電気量比を100として求めた。

【0068】

【表5】

活物質	ニッケル価数	サイクル特性
A	2.30	100
B	2.40	100
C	2.45	53

【0069】上記表5より明らかなように、活物質C(活物質平均のニッケル価数は2.45)を用いたニッケル-水素蓄電池の放電電気量比が極端に低下することが分かる。この原因としては、ニッケル価数を2.4より大きくすると、電池の放電末期に負極容量が少なくなり、負極が電池容量を支配するようになり、充放電サイクルに伴い、負極が劣化して容量が低下すると考えることができる。

【0070】即ち、通常、密閉型のアルカリ蓄電池においては、正極が電池の容量を支配するような状態に設定している。つまり、電池の放電末期に電池の電位が低下するのは、正極の電位が卑に変化し、負極の電位は変化しない状態にするのが有利である。このことは、カドミウム負極や水素吸蔵合金負極が水酸化ニッケル正極の酸化還元電位になった場合、負極の特性が大きく低下するためである。なお、正極も負極の酸化還元電位になった場合、活物質利用率が低下するが、負極が低下する場合に比較して影響が小さい。

【0071】このように、電池内での負極の電位挙動が安定になるように、正極の放電末期の時点でもある程度

負極に容量を持たせた状態(残存容量)が望ましい。この負極の残存容量のことを一般的には放電リザーブといわれる。なぜならば、正極の容量がなくなる前に負極の容量がなくなれば、負極はその電流密度を維持すべく酸素発生電位まで変化するので負極に特性の劣化が生じるからである。従来、このような放電リザーブを確保するために、2価の水酸化ニッケルや3価以下のコバルト化合物を用いたり、負極を予め充電して負極の容量を大きくする方法が採用されていた。

10 【0072】したがって、本発明のように、負極を予め充電しない状態においては、正極のニッケル価数が2.4を越えると負極が電池容量を支配するようになり、充放電サイクルに伴い、負極が劣化するめ、正極の水酸化ニッケル活物質の平均ニッケル価数は2.4以下とする必要がある。また、正極の水酸化ニッケル活物質の平均ニッケル価数を2.15より小さくすると、活物質密度向上効果および放電リザーブ削減効果が得られなくなるため、正極の水酸化ニッケル活物質の平均ニッケル価数は2.15以上とする必要がある。このことから、正極の水酸化ニッケル活物質の平均ニッケル価数は2.15

20 ～2.4の範囲に調整することが好ましい。
【0073】なお、本実施形態においては、電気化学的に酸化して水酸化ニッケルを高次化するに際して、ニッケル価数を調整する手段として充電の電気量により調整するようにしているが、ほとんど3価にしたオキシ水酸化ニッケルと高次化していない水酸化ニッケルを混合して活物質全体の平均としてのニッケル価数を2.15～2.40として調整するようにしてもよい。

【0074】i. コバルト量の検討
30 ついで、実施例1により作製した水酸化ニッケル活物質を用いたニッケル-水素蓄電池のニッケル価数とサイクル特性との関係について検討する。上述の実施例1と同様に、重量比でニッケル100に対して亜鉛3重量%、コバルト1重量%となるような硫酸ニッケル、硫酸亜鉛、硫酸コバルトの混合水溶液を攪拌しながら、水酸化ナトリウム水溶液およびアンモニア水溶液を徐々に添加し、反応溶液中のpHが13～14になるように維持させて粒状の水酸化ニッケルを析出させる。

【0075】次に、粒状の水酸化ニッケルが析出した溶液に、比重1.30の硫酸コバルト水溶液と25重量%の水酸化ナトリウムを添加し、この反応溶液中のpHが9～10になるように維持させて、水酸化ニッケル析出物を結晶核として、この核の周囲に水酸化コバルトを析出させる。このとき、硫酸コバルト水溶液の添加量を調整することにより、水酸化コバルトの析出量を調整し、水酸化ニッケル活物質に対して0.7重量%、1.0重量%、3.0重量%、7.0重量%、10.0重量%、11.0重量%の水酸化コバルトをそれぞれ析出させる。

50 【0076】このようにして水酸化コバルトの析出量を調

整した粒状物を採取し、水洗、乾燥して、粒状でその表面に水酸化コバルトを水酸化ニッケル活物質に対して 0.7 重量%、1.0 重量%、3.0 重量%、7.0 重量%、10.0 重量%、11.0 重量%それぞれ形成したニッケル-亜鉛-コバルト系水酸化ニッケル活物質 D、E、F、G、H、I を作成する。

【0077】このようにして作成した水酸化ニッケル活物質 D、E、F、G、H、I をそれぞれ上述した実施例 1 と同様にして、アルカリ熱処理および充電処理して得られた各活物質 D、E、F、G、H、I を用いて上記 c の項で作製するのと同様の方法によりニッケル電極をそれぞれ作製する。上述のように作製した非焼結式ニッケル正極を水酸化ニッケル活物質が 1 g となるような所定形状に切断して電極板とし、この電極板の対極としてニッケル板を用い、これらの電極板とニッケル板とを開放*

* 型の電槽に収容し、この電槽内に 25 重量%の水酸化カリウム電解液を注入して開放型の簡易セルを作製する。

【0078】このように作製した簡易セルに 0.1 C の充電電流で 24 時間充電を行い、その後、1/3 C の放電電流で終止電圧がニッケルに対して -0.8 V になるまで放電させる充放電試験を行った。試験後、電極板の活物質を脱落させて活物質量を求め、この活物質量 1 g 当たりの放電容量（単位活物質容量）を求めると、下記の表 6 に示すような結果となった。なお、表 6 において、活物質 F（コバルト量が 3.0 重量%のもの）を用いた水酸化ニッケル正極板の放電容量（単位活物質容量）を 100 とした求めた。

【0079】

【表 6】

活物質	ニッケル価数	コバルト量	単位活物質容量
D	2.30	0.7	93
E	2.30	1.0	99
F	2.30	3.0	100
G	2.30	7.0	101
H	2.30	10.0	100
I	2.30	11.0	95

【0080】上記表 6 より明らかなように、コバルト量が少なくても多くても単位活物質容量が減少する。この理由は次のように考えることができる。即ち、コバルト量が 1.0 重量%より少ないと活物質中に形成される導電ネットワークが十分ではないため、放電時に活物質全部が還元されることがないため、単位活物質容量が少なくなるものと考えられる。また、コバルト量が 10.0 重量%より多くなると、活物質中に形成される導電ネットワークが十分になるが、直接電気化学反応に関与しないコバルト量が直接電気化学反応に関与する水酸化ニッケル活物質量を相対的に少なくするため、単位活物質容

量が少なくなるものと考えられる。

【0081】したがって、活物質全体に対するコバルト量は 1.0～10 重量%とするのが好ましい。

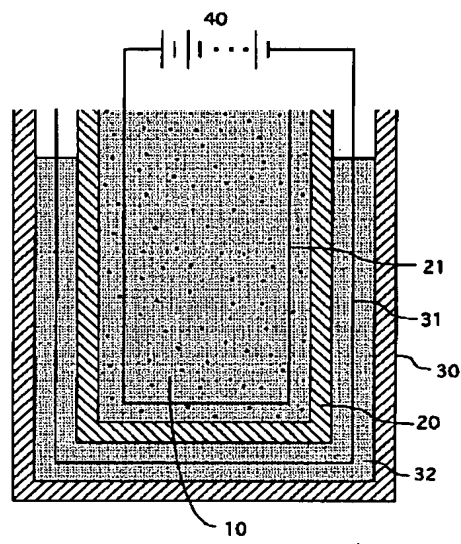
30 【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の充電工程において水酸化ニッケルを高次化するための装置の概略を示す図である。

【符号の説明】

10…スラリー、20…多孔性容器、21…ニッケル電極、30…電槽、31…ニッケル電極、32…アルカリ電解液、40…直流電源

【図 1】



【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 7 部門第 1 区分

【発行日】平成 13 年 3 月 23 日 (2001. 3. 23)

【公開番号】特開平 11-25967

【公開日】平成 11 年 1 月 29 日 (1999. 1. 29)

【年通号数】公開特許公報 11-260

【出願番号】特願平 9-179941

【国際特許分類第 7 版】

H01M 4/52

4/32

【F I】

H01M 4/52

4/32

【手続補正書】

【提出日】平成 12 年 2 月 17 日 (2000. 2. 17)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0058

【補正方法】変更

【補正内容】

【0058】f. 電池の作製

上述のように作製した非焼結式ニッケル正極（水酸化ニッケル活物質が約 5 g となるように所定寸法に切断したもの）と水素吸蔵合金負極とをポリプロピレン製不織布のセパレータを介して巻回して、渦巻状の電極群を作製した後、この電極群を外装缶に挿入する。その後、外装缶内に電解液として水酸化カリウム水溶液を注入し、更に外装缶を封口して、公称容量 1 A h の AA サイズのニッケル-水素電池を組み立てる。